

NOVEL WATER-SOLUBLE COPOLYMER AND PRODUCTION THEREOF

Publication number: JP62068806

Publication date: 1987-03-28

Inventor: SHIOJI NAOTAKE; SASABE MASAZUMI; FUJIWARA TERUAKI

Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM IND

Classification:

- international: C08F220/00; C08F16/00; C08F16/14; C08F20/02; C08F216/14; C08F220/04; C08F220/06; C08F220/10; C08F222/00; C08F222/02; C08F290/00; C08F299/02; C09C3/10; C09K3/00; C11D3/37; C08F220/00; C08F16/00; C08F20/00; C08F216/00; C08F222/00; C08F290/00; C08F299/00; C09C3/10; C09K3/00; C11D3/37; (IPC1-7): C08F216/14; C08F220/06; C08F222/02

- european:

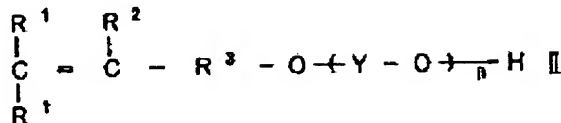
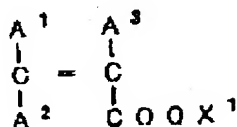
Application number: JP19850205371 19850919

Priority number(s): JP19850205371 19850919

Report a data error here

Abstract of JP62068806

PURPOSE: To obtain the titled copolymer, having good performance of scale prevention and stability, scarcely hydrolyzable and useful as a scale preventing agent, etc., by copolymerizing an unsaturated carboxylic acid based monomer with unsaturated alcoholic monomer and comonomer in a specific composition. CONSTITUTION: (A) 40-99.5mol% unsaturated carboxylic acid based monomer expressed by formula I [A<1> and A<2> are H, methyl, the formula COOX<2> (X<2> is H, metal, ammonium, etc.), etc.; A<3> is H, methyl, the formula CH₂COOX<3> (X<3> is H, metal, ammonium, etc.), etc.; X<1> is H, metal ammonium, etc.] is copolymerized with (B) 0.5-60mol% unsaturated alcoholic monomer expressed by formula II [R<1> and R<2> are H or methyl; R<3> is CH₂, (CH₂)₂, etc.; Y is 2-3C alkylene; n is an integer 1-100] and (C) 0-40mol% unsaturated monomer copolymerizable therewith to afford the aimed copolymer having within 500-100,000 number-average molecular weight range.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-68806

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987) 3月28日
C 08 F 216/14 220/06 222/02	MK Z MMA	B-8620-4J A-8319-4J	
//(C 08 F 216/14 220/06 222/02)		8319-4J 8319-4J	
(C 08 F 216/14 222/02)		8620-4J 8319-4J	
(C 08 F 222/02 216/14 220/06)		8620-4J 8319-4J	
		審査請求 未請求 発明の数 2 (全 11 頁)	

⑭ 発明の名称 新規水溶性共重合体及びその製造方法

⑮ 特 願 昭60-205371

⑯ 出 願 昭60(1985) 9月19日

⑰ 発 明 者 塩 路 尚 武 姫路市飾磨区今在家6丁目148番地

⑱ 発 明 者 笹 部 昌 純 加古川市別府町別府987-7

⑲ 発 明 者 藤 原 晃 明 長岡京市柴の里10-137

⑳ 出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪市東区高麗橋5丁目1番地
会社

㉑ 代 理 人 山 口 剛 男

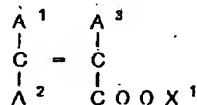
明 細 書

1. 発明の名称

新規水溶性共重合体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(但し式中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に水素、メチル基又は $-COOX^2$ を表わし且つ A^1 及び A^2 は同時に $-COOX^2$ となることはなく、

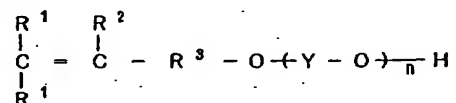
A^3 は水素、メチル基又は $-CH_2COOX^3$ を表わし且つ A^3 が $-CH_2COOX^3$ の場合には A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし、

X^1 、 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立に又は一緒に水素、1価金属、2価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わす。)

- 1 -

で示される不飽和カルボン酸系成分単位 (I) が 40~99.5 モル% の範囲、

一般式



(但し式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし且つ R^1 及び R^2 は同時にメチル基となることはなく、

R^3 は $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を表わし且つ R^1 、 R^2 及び R^3 中の合計炭素数は3であり、

Y は炭素数2~3のアルキレン基を表わし、 n は1~100の整数である。)

で示される不飽和アルコール系成分単位 (II) が 0.5~60 モル% の範囲

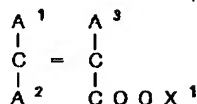
及び

これらの単量体と共重合可能な不飽和化合物成分単位 (III) が 0~40 モル% の範囲 (但し、(I)、(II) 及び (III) の合計は 100

- 2 -

モル%である。) からなり、数平均分子量が
500~100000の範囲にある新規水溶
性共重合体。

2. 一般式



(但し式中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に
水素、メチル基又は $-COOX^2$ を表わし且
つ A^1 及び A^2 は同時に $-COOX^2$ となる
ことはなく、

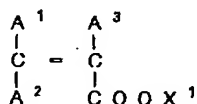
A^3 は水素、メチル基又は $-CH_2COOX^3$
を表わし且つ A^3 が $-CH_2COOX^3$ の場
合には A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に水素又
はメチル基を表わし、

X^1 、 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立に又は一
緒に水素、1価金属、2価金属、アンモニウ
ム基又は有機アミン基を表わす。)

で示される不飽和カルボン酸系単量体(a) から
選ばれる1種又は2種以上、

- 3 -

一般式



(但し式中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に
水素、メチル基又は $-COOX^2$ を表わし且
つ A^1 及び A^2 は同時に $-COOX^2$ となる
ことはなく、

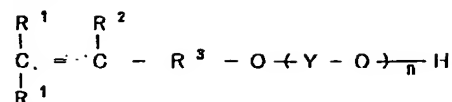
A^3 は水素、メチル基又は $-CH_2COOX^3$
を表わし且つ A^3 が $-CH_2COOX^3$ の場
合には A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に水素又
はメチル基を表わし、

X^1 、 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立に又は一
緒に水素、1価金属、2価金属、アンモニウ
ム基又は有機アミン基を表わす。)

で示される不飽和カルボン酸系成分単位(I)
が40~99.5モル%の範囲、

- 5 -

一般式



(但し式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に
水素又はメチル基を表わし且つ R^1 及び R^2
は同時にメチル基となることはなく、

R^3 は $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 又は
 $-C(CH_3)_2-$ を表わし且つ R^1 、 R^2
及び R^3 中の合計炭素数は3であり、

Y は炭素数2~3のアルキレン基を表わし、
 n は1~100の整数である。)

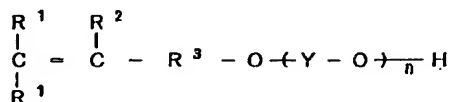
で示される不飽和アルコール系単量体(b) から
選ばれる1種又は2種以上

及び

これらの単量体と共重合可能な単量体(c) を
共重合させることを特徴とする

- 4 -

一般式



(但し式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に
水素又はメチル基を表わし且つ R^1 及び R^2
は同時にメチル基となることはなく、

R^3 は $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 又は
 $-C(CH_3)_2-$ を表わし且つ R^1 、 R^2
及び R^3 中の合計炭素数は3であり、

Y は炭素数2~3のアルキレン基を表わし、
 n は1~100の整数である。)

で示される不飽和アルコール系成分単位(II)
が0.5~60モル%の範囲

及び

これらの単量体と共重合可能な不飽和化合物
成分単位(III)が0~40モル%の範囲(但
し、(I)、(II)及び(III)の合計は10
0モル%である。) からなり、数平均分子量
が500~100000の範囲にある新規水

- 6 -

溶性共重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規水溶性共重合体及びその製造方法に関するものである。

従来水溶性の重合体としてはアクリル酸、メタクリル酸、 α -ヒドロキシアクリル酸などの不飽和モノカルボン酸やイタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、シトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸などの(共)重合体が公知である。

これらの(共)重合体は、例えばスケール防止剤、無機顔料分散剤、洗剤ビルダーとして使用されている。これらの改良として、特開昭51-146341号、特開昭57-126810号、特開昭57-144094号、特開昭59-12798号、特開昭59-12908号、特開昭59-102496号、特開昭59-108010号、特公昭57-39246号にアルコール性水酸基を有する単量体を共重合させることが提案されている

- 7 -

テル結合を有するため、加水分解を受けやすいという欠点があった。例えば、スケール防止剤としては、中～低圧ボイラー用は勿論70℃を超えるような冷却水系の用途には不向きであり、また、無機顔料分散剤としては、製紙業界において最も重要な顔料である炭酸カルシウムやサチンホワイトの如き弱～強アルカリ性型の顔料分散には得られたスラリーの経日安定性に乏しいという重大な欠点があった。更に、洗剤ビルダーとしては、炭酸ナトリウムやケイ酸ソーダ、苛性ソーダなどの弱～強アルカリ剤と併用されるため比較的短時間で失効するという問題点などがあった。

本発明者等はこのような現状に鑑みて鋭意研究した結果、特定の不飽和アルコール系単量体が不飽和モノカルボン酸及び/又は不飽和ジカルボン酸との共重合性に極めて優れていること、また得られる共重合体が加水分解を受けにくく、上記公知の水溶性(共)重合体よりスケール防止性能、無機顔料分散能、洗剤ビルダー効果が大きいことを見出し、本発明を完成させた。

- 9 -

がいまだ十分な性能を有する重合体が見られていないのが現状である。

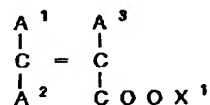
また、特開昭58-147412号、特開昭58-147413号、特開昭58-122906号、特開昭59-22698号、特開昭59-176312号、特開昭58-5398号、特開昭58-47099号にアリルアルコールやグリセロールモノアリルエーテルや3-アリロキシ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホネートにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加した不飽和アルコール系単量体を共重合させることが提案されているが、これらの単量体は基本骨格がアリル基であるため、不飽和モノカルボン酸及び/又は不飽和ジカルボン酸との共重合性が充分でなく問題の残るものである。

また、特開昭59-25809号、特開昭59-26131号、特開昭59-29094号、特開昭59-196799号にアルキレンオキサイド付加エステル型不飽和単量体を共重合させることが提案されているが、これらのモノマーはエス

- 8 -

即ち第1の発明は、

一般式



(但し式中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に水素、メチル基又は $-COOX^2$ を表わし且つ A^1 及び A^2 は同時に $-COOX^2$ となることはなく、

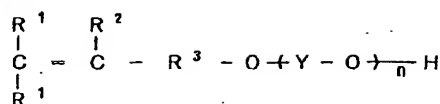
A^3 は水素、メチル基又は $-CH_2COOX^3$ を表わし且つ A^3 が $-CH_2COOX^3$ の場合には A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし、

X^1 、 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立に又は一緒に水素、1価金属、2価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わす。)

で示される不飽和カルボン酸系成分単位(I)が40～99.5モル%の範囲、

- 10 -

一般式



(但し式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし且つ R^1 及び R^2 は同時にメチル基となることはなく、

R^3 は $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を表わし且つ R^1 、 R^2 及び R^3 中の合計炭素数は3であり、

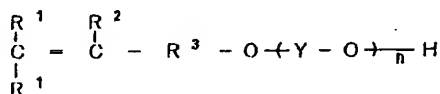
Y は炭素数2～3のアルキレン基を表わし、 n は1～100の整数である。)

で示される不飽和アルコール系成分単位 (Ⅱ) が0.5～60モル%の範囲

及び

これらの単量体と共重合可能な不飽和化合物成分単位 (Ⅲ) が0～40モル%の範囲 (但し、(Ⅰ)、(Ⅱ) 及び (Ⅲ) の合計は100モル%である。) からなり、数平均分子量が500～100000の範囲にある新規水溶性共重合体 (以下、新規水溶性共重

- 11 -



(但し式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし且つ R^1 及び R^2 は同時にメチル基となることはなく、

R^3 は $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 又は $-C(CH_3)_2-$ を表わし且つ R^1 、 R^2 及び R^3 中の合計炭素数は3であり、

Y は炭素数2～3のアルキレン基を表わし、 n は1～100の整数である。)

で示される不飽和アルコール系単量体 (b) から選ばれる1種又は2種以上

及び

これらの単量体と共重合可能な単量体 (c) を共重合させることを特徴とする新規水溶性共重合体 (A) の製造方法に関するものである。

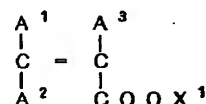
本発明に用いられる前記一般式で示される不飽和カルボン酸系単量体 (a) としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン

- 13 -

合体 (A) という。) に関するものである。

また第2の発明は、

一般式



(但し式中、 A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に水素、メチル基又は $-COOX^2$ を表わし且つ A^1 及び A^2 は同時に $-COOX^2$ となることはなく、

A^3 は水素、メチル基又は $-CH_2COOX^3$ を表わし且つ A^3 が $-CH_2COOX^3$ の場合には A^1 及び A^2 はそれぞれ独立に水素又はメチル基を表わし、

X^1 、 X^2 及び X^3 はそれぞれ独立に又は一緒に水素、1価金属、2価金属、アンモニウム基又は有機アミン基を表わす。)

で示される不飽和カルボン酸系単量体 (a) から選ばれる1種又は2種以上、

一般式

- 12 -

酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、あるいはそれ等の酸の1価金属、2価金属、アンモニウム、有機アミンによる部分中和物もしくは完全中和物があげられる。1価金属としては、ナトリウム、カリウム等があげられ、2価金属としては、カルシウム、マグネシウム、亜鉛等があげられる。また、有機アミンとしてはモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン等のアルカノールアミン類；ピリジン等をあげることができる。

また、前記一般式で示される不飽和アルコール系単量体 (b) としては、例えば3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール等の不飽和アルコール1モルに対してエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド

- 14 -

を 1 ~ 100 モル付加した化合物をあげることができる。エチレンオキシド、プロピレンオキシドの種類は 1 種類でも 2 種類でもよく、また、多種類を付加する場合、その結合順序に制限はない。

アルキレンオキサイドの付加モル数が0モルの場合前記した用途によってはその効果が充分でなく、また、100モルを超えて多量としても効果の向上が見られず、逆に多量の添加量を必要として、好ましくない。

単量体(c)は、得られる新規水溶性共重合体(A)が水溶性となる範囲で、必要に応じて用いられるものであるが、そのような単量体(c)としては、例えば、スチレン；スチレンスルホン酸；酢酸ビニル；(メタ)アクリロニトリル；(メタ)アクリルアミド；メチル(メタ)アクリレート；エチル(メタ)アクリレート；ブチル(メタ)アクリレート；2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート；ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート；ア

- 15 -

リルアルコール：3-メチル-3-ブテン-1-オール；3-メチル-2-ブテン-1-オール；2-メチル-3-ブテン-2-オール；3-(メタ)アクリロキシ-1,2-ジヒドロキシプロパン；3-(メタ)アクリロキシ-1,2-ジ(ポリ)オキシエチレンエーテルプロパン；3-(メタ)アクリロキシ-1,2-ジ(ポリ)オキシプロピレンエーテルプロパン；3-(メタ)アクリロキシ-1,2-ジヒドロキシプロパンホスフェート及びその1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩または炭素数1~4のアルキル基のモノもしくはジエステル；3-(メタ)アクリロキシ-1,2-ジヒドロキシプロパンサルフェート及びその1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩または炭素数1~4のアルキル基のエステル；3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸及びその1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩または炭素数1~4のアルキル基のエステル；3-(メタ)アクリロキシ-2-(ポリ)オキシエチ

- 16 -

レンエーテルプロパンスルホン酸及びその 1 価金属塩、2 価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩または炭素数 1~4 のアルキル基のエステル；3-(メタ)アクリロキシ-2-(ポリ)オキシプロピレンエーテルプロパンスルホン酸及びその 1 価金属塩、2 価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩または炭素数 1~4 のアルキル基のエステル；3-アリロキシプロパン-1,2-ジオール；3-アリロキシプロパン-1,2-ジオールホスフェート；3-アリロキシプロパン-1,2-ジオールスルホネート；3-アリロキシプロパン-1,2-ジオールサルフェート；3-アリロキシ-1,2-ジ(ポリ)オキシエチレンエーテルプロパン；3-アリロキシ-1,2-ジ(ポリ)オキシエチレンエーテルプロパンホスフェート；3-アリロキシ-1,2-ジ(ポリ)オキシプロピレンエーテルプロパン；3-アリロキシ-1,2-ジ(ポリ)オキシプロピレンエーテルプロパンホスフェート；3-アリロキシ

- 17 -

シー 1,2-ジ (ポリ) オキシプロピレンエーテル
 プロパンスルホン酸； 6-アリロキシヘキサ
 ン 1,2,3,4,5-ペンタオール； 6-アリロキシヘ
 キサン 1,2,3,4,5-ペンタオールホスフェート；
 6-アリロキシヘキサ ン 1,2,3,4,5-ペンタオ
 ールスルホン酸； 6-アリロキシ 1,2,3,4,5-
 ペンタ (ポリ) オキシエチレンエーテルヘキサ
 ン； 6-アリロキシ 1,2,3,4,5-ペンタ (ポリ)
 オキシプロピレンエーテルヘキサ ン； 3-アリロ
 キシ 2-ヒドロキシプロパンスルホン酸及びそ
 の 1 価金属塩、2 価金属塩、アンモニウム塩もじ
 くは有機アミン塩、又はこれ等の化合物のリン酸
 エステルもしくは硫酸エステル及びそれ等の 1 価
 金属塩、2 価金属塩、アンモニウム塩又は有機ア
 ミン塩； 3-アリロキシ 2- (ポリ) オキシエ
 チレンプロパンスルホン酸及びその 1 価金属塩、
 2 価金属塩、アンモニウム塩もしくは有機アミン
 塩、又はこれ等の化合物のリン酸エステルもしくは
 硫酸エステル及びそれ等の 1 価金属塩、2 価金
 属塩、アンモニウム塩又は有機アミン塩； 3-ア

- 18 -

リロキシ-2-(ポリ)オキシプロピレンプロパンスルホン酸及びその1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩もしくは有機アミン塩、又はこれ等の化合物のリン酸エステルもしくは硫酸エステル及びそれ等の1価金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩又は有機アミン塩；などをあげることができる。

不飽和カルボン酸系単量体(a)、不飽和アルコール系単量体(b)及び単量体(c)から新規水溶性共重合体(A)を得るには従来公知の方法によることができる。例えば水、有機溶剤、あるいは水可溶性有機溶剤と水との混合溶剤等の溶剤中での重合を挙げることができる。この際、水媒体中での重合には重合開始剤として過硫酸塩や過酸化水素等が用いられ、亜硫酸水素ナトリウムやアスコルビン酸等の促進剤を併用することができる。有機溶剤中での重合には重合開始剤としてアゾ系化合物や有機過氧化物等が用いられ、アミン化合物等の促進剤を併用することができる。水可溶性有機溶剤と水との混合溶剤中での重合には、上記の種

- 19 -

々の重合開始剤あるいは重合開始剤と促進剤との組合せの中から適宜選んで用いることができる。

このようにして得られた新規水溶性共重合体(A)はそのままで各種用途に用いられるが、必要により更にアルカリ性物質で中和して用いることもできる。このようなアルカリ性物質としては1価金属及び2価金属の水酸化物、塩化物、炭酸塩及び重炭酸塩；アンモニア；有機アミン等をあげることができる。

本発明の新規水溶性共重合体(A)は、無機顔料の水系スラリー分散剤、セメント混和剤、スケール防止剤、洗剤用ビルダー、故紙再生用脱墨剤、キレート剤、各種染料分散剤、農薬分散剤、綿の精練洗浄剤、石炭用分散剤等の広範な用途に用いられて優れた性能を発揮する。

新規水溶性共重合体(A)分子中での前記一般式で示される不飽和カルボン酸系成分単位(I)、前記一般式で示される不飽和アルコール系成分単位(II)および不飽和化合物成分単位(III)の比率は、(I) 40~99.5モル%の範囲、(II)

- 20 -

0.5~60モル%の範囲、(III) 0~40モル%の範囲(但し、(I)、(II)及び(III)の合計は100モル%である。)である。この範囲をはずれた比率の共重合体では、前記用途に用いられたときに十分な性能が得られない。したがって、不飽和カルボン酸系単量体(a)、不飽和アルコール系単量体(b)および単量体(c)から新規水溶性共重合体(A)を得るに際して、該共重合体(A)分子中の各成分単位が前記した比率の範囲となるように、各単量体の仕込み比率を選ぶことが必要である。

また、得られる新規水溶性共重合体(A)の数平均分子量としては特に制限はないが、500~100000の範囲である。この範囲内の該共重合体(A)は、前記用途に用いられたときに優れた性能を発揮する。

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例だけに限定されるものではない。尚、例中特にことわりのない限り%は重量%を表わすものとする。

- 21 -

実施例1

還流冷却器を備えた容量1.5ℓの5ツ口丸底フラスコにイオン交換水451gを仕込み、75℃に昇温した後、攪拌しながら40%アクリル酸アンモニウム水溶液195g、80%アクリル酸水溶液33g、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを5モル付加した不飽和アルコール(以下、IEO-5と称す。)の50%水溶液191g及び3%過硫酸アンモニウム水溶液130gを各々別々の滴下ノズルより滴下した。なお、滴下時間は過硫酸アンモニウム水溶液は150分とし、他は120分とした。過硫酸アンモニウム水溶液滴下終了後、100℃で30分間共重合反応を継続した後、冷却し28%アンモニア水20gを加えて中和し、水溶性共重合体(1)の水溶液を得た。GPC分析により、得られた水溶性共重合体(1)は数平均分子量22000で、未反応アクリル酸系単量体(アクリル酸アンモニウム含む)は0.3モル%(対仕込量)、未反応IEO-5は2.8モル%(対仕込量)であった。

- 22 -

また、大量分取GPCによりポリマー分を未反応モノマーと分画し、減圧乾燥して得た水溶性共重合体(1)を用いて、FT-IRによりその赤外線吸収スペクトルを測定した。赤外線吸収スペクトルは第1図に示したが、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-$ に基づく吸収が確認された。

さらに、この水溶性共重合体(1)を $^1\text{H-NMR}$ 分析して、 $-\overset{|}{\text{CH}}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 及び $-\text{CH}_3$ の吸収を確認した。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは第2図に示した。

実施例 2

実施例1で使用した反応容器に3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを10モル付加した不飽和アルコール(以下、IEO-10と称す。)492g及びイオン交換水164gを仕込んだ。窒素置換後95℃に昇温し、そこへイオン交換水177gに無水マレイン酸91.6g及び過硫酸アンモニウム9.34gを溶解した溶液を120分で滴下した。該溶液の滴下終了後、同温度にて7%過硫酸アンモニウム水溶液67gを

- 23 -

60分で滴下し、重合を完結させた。次いで、冷却し得られた重合反応生成物を400g分取し、イオン交換水400gを加え、攪拌下に48%水酸化ナトリウム水溶液60gを用いて中和し、水溶性共重合体(2)の水溶液を得た。GPC分析より、得られた水溶性共重合体(2)は数平均分子量4300で、未反応モノマーは全く検出できなかった。

減圧乾燥して得た水溶性共重合体(2)の赤外線吸収スペクトルを測定した。赤外線吸収スペクトルは第3図に示したが、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}-$ に基づく吸収が確認された。

さらに、この水溶性共重合体(2)を $^1\text{H-NMR}$ 分析して、 $-\overset{|}{\text{CH}}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 及び $-\text{CH}_3$ の吸収を確認した。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは第4図に示した。

実施例 3

実施例1で使用した反応容器にイオン交換水218gを仕込み、100℃に昇温した後、攪拌しながら37%メタクリル酸ナトリウム水溶液

- 24 -

447g、10% α -クロトン酸ナトリウム水溶液155g、3-メチル-2-ブテン-1-オールにプロピレンオキシドを5モル付加した不飽和アルコール(以下、PPO-5と称す。)の50%水溶液38.4g及び3%過硫酸アンモニウム水溶液142gを各々別々の滴下ノズルより120分で滴下した。滴下終了後、同温度でさらに30分間共重合反応を継続した後、冷却して水溶性共重合体(3)の水溶液を得た。GPC分析より、得られた水溶性共重合体(3)は数平均分子量4000で、未反応メタクリル酸ナトリウムは0.2%(対仕込量)、未反応 α -クロトン酸ナトリウムは0.4%(対仕込量)であったが、未反応PPO-5は全く検出されなかった。

実施例 4

実施例1で使用した反応容器に3-メチル-3-ブテン-1-オールにプロピレンオキシドを20モル次にエチレンオキシドを40モル付加した不飽和アルコール(以下、IPEO-2040と称す。)665g、フマル酸12.8g及びイオ

- 25 -

ン交換水214gを仕込んだ。窒素置換後100℃に昇温し、そこへ34%無水マレイン酸水溶液63.8g及び10%過硫酸アンモニウム水溶液27.6gを120分で滴下した。滴下終了後、同温度にて10%過硫酸アンモニウム水溶液16.5gを60分で滴下し、重合を完結させた。次いで、冷却し得られた重合反応生成物を400g分取し、イオン交換水400gを加え、攪拌下に48%水酸化ナトリウム水溶液20gを用いて中和し、水溶性共重合体(4)の水溶液を得た。GPC分析より、得られた水溶性共重合体(4)は数平均分子量6800で、未反応フマル酸が3モル%(対仕込量)検出されたが未反応マレイン酸及び未反応IPEO-2040は全く検出されなかった。

実施例 5

実施例1で使用した反応容器に2-メチル-3-ブテン-2-オールにエチレンオキシドを30モル、次にプロピレンオキシドを5モル付加した不飽和アルコール(以下、BEOP-305と称す。)593g、イタコン酸22.8g及びイ

- 26 -

オン交換水 214g を仕込んだ。窒素置換機 100℃に昇温し、そこへ 3.4% 無水マレイン酸水溶液 100.7g 及び 10% 過硫酸アンモニウム水溶液 43.6g を 120 分で滴下した。滴下終了後、同温度にて 10% 過硫酸アンモニウム水溶液 26.2g を 60 分で滴下し、重合を完結させた。次いで、冷却し得られた反応生成物を 400g 分取し、イオン交換水 400g を加え、攪拌下に 48% 水酸化ナトリウム水溶液 33g を用いて中和し、水溶性共重合体(5)の水溶液を得た。GPC 分析より、得られた水溶性共重合体(5)は数平均分子量 6400 で、未反応マレイン酸が 1.5 モル% (対仕込量)、未反応イタコン酸が 2 モル% (対仕込量) 検出されたが、未反応 BEOPO-305 は全く検出されなかった。

比較参考例 1

実施例 1 で用いた 50% IEO-5 水溶液 191g の代わりに 3-メチル-3-ブテン-1-オール 26.8g 及び水 164g を用いた他は実施例 1 と全く同様にして、数平均分子量 3900 の比較水

- 27 -

初期仕込みのイオン交換水 16.4g の代わりにイオン交換水 121g を用いた他は実施例 2 と全く同様にして、数平均分子量 2200 の比較水溶性共重合体(3)を得た。未反応マレイン酸は 10 モル% (対仕込量)、未反応 GEO-10 は 12 モル% (対仕込量) であった。

比較参考例 4

実施例 1 で初期仕込みのイオン交換水 451g を 460g とし、50% IEO-5 水溶液 191g の代わりにアクリル酸にエチレンオキシドを 5 モル付加した不飽和アルコール (以下、AAEO-5 と称す。) の 50% 水溶液 182g を用いた他は実施例 1 と全く同様にして、数平均分子量 5400 の比較水溶性共重合体(4)を得た。未反応アクリル酸系単量体は 0.4 モル% (対仕込量)、未反応 AAEO-5 は 3.2 モル% (対仕込量) であった。

比較参考例 5

実施例 4 で用いた IPOEO-2040、665g の代わりにメタクリル酸にプロピレンオキシドを 20 モル次にエチレンオキシドを 40 モル付加

- 29 -

水溶性共重合体(1)を得た。未反応アクリル酸系単量体は 0.7% (対仕込量)、未反応 3-メチル-3-ブテン-1-オールは 3.5 モル% (対仕込量) であった。

比較参考例 2

実施例 2 で用いた IEO-10、492g の代わりにアリルアルコールにエチレンオキシドを 10 モル付加した不飽和アルコール (以下、AEO-10 と称す。) 466g を用い、初期仕込みのイオン交換水 164g の代わりにイオン交換水 190g を用いた他は実施例 2 と全く同様にして、数平均分子量 2700 の比較水溶性共重合体(2)を得た。未反応マレイン酸は 7.3 モル% (対仕込量)、未反応 AEO-10 は 8.4 モル% (対仕込量) であった。

比較参考例 3

実施例 2 で用いた IEO-10、492g の代わりにグリセロールモノアリルエーテルにエチレンオキシドを 10 モル付加した不飽和アルコール (以下、GEO-10 と称す。) 535g を用い、

- 28 -

した不飽和アルコール (以下、MPOEO-2040 と称す。) 665g を用いた他は実施例 4 と全く同様にして重合反応させた。

しかし、未反応マレイン酸は 8.5 モル% (対仕込量)、未反応フマル酸は 9.3 モル% (対仕込量)、未反応 MPOEO-2040 は 3.3 モル% (対仕込量) で極めて共重合性が悪かった。

実施例 6

容器 1 のステンレス製ビーカーにサチンホワイト (スルホアルミン酸カルシウム 6 水塩) 25% ベースト 400g を入れ、分散剤としてつ実施 1 で得た水溶性共重合体(1)を固型分換算で 1.2g 添加し、ディゾルバー型攪拌羽根 (35mm) を取り付けたいスパーを用いて、2000rpm で 15 分間攪拌した。得られたサチンホワイト分散液の粘度を 25℃で測定した。その結果を第 1 表に示した。

実施例 7~10

実施例 6 で使用した水溶性共重合体(1)の代わりに実施例 2~5 で得られた水溶性共重合体(2)~

- 30 -

(5) のそれぞれを分散剤として用いる他は実施例 6 と全く同様にして、サチンホワイト分散液を調製し、その粘度を測定した。その結果を第 1 表に示した。

比較例 1 ~ 4

実施例 6 で使用した水溶性共重合体 (1) の代りに比較参考例 1 ~ 4 で得られた比較水溶性共重合体 (1) ~ (4) のそれぞれを分散剤として用いる他は実施例 6 と全く同様にして、サチンホワイト分散液を調製し、その粘度を測定した。結果を第 1 表に示した。

比較例 5

実施例 6 で使用した水溶性共重合体 (1) の代りに市販の平均分子量 5000 のポリアクリル酸ナトリウムを分散剤として用いる他は実施例 6 と全く同様にして、サチンホワイト分散液を調製し、その粘度を測定した。結果を第 1 表に示した。

比較例 6

実施例 6 で使用した水溶性共重合体 (1) の代りに市販の平均分子量 1000 のポリマレイン酸ナ

トリウムを分散剤として用いる他は実施例 6 と全く同様にして、サチンホワイト分散液を調製し、その粘度を測定した。結果を第 1 表に示した。

- 31 -

- 32 -

第 1 表

	使用した分散剤	分散剤の 添加量 [*]	分散液粘度 (cps)	
			分散直後	7 日後
実施例 6	水溶性共重合体 (1)	1.2	8	8
実施例 7	水溶性共重合体 (2)	"	7	7
実施例 8	水溶性共重合体 (3)	"	10	11
実施例 9	水溶性共重合体 (4)	"	9	9
実施例 10	水溶性共重合体 (5)	"	16	14
比較例 1	比較水溶性共重合体 (1)	"	81	115
比較例 2	比較水溶性共重合体 (2)	"	3200	2800
比較例 3	比較水溶性共重合体 (3)	"	530	870
比較例 4	比較水溶性共重合体 (4)	"	26	3800
比較例 5	市販ポリアクリル酸 ナトリウム	"	分散液化 せず	分散液化 せず
比較例 6	市販ポリマレイン酸 ナトリウム	"	分散液化 せず	分散液化 せず


* サチンホワイト固型分 100 重量部に対する分散剤 (固型分換算) の重量部

- 33 -

第 1 表に示した結果からも明らかなように、本発明の新規水溶性共重合体は優れた原料分散性を有している。

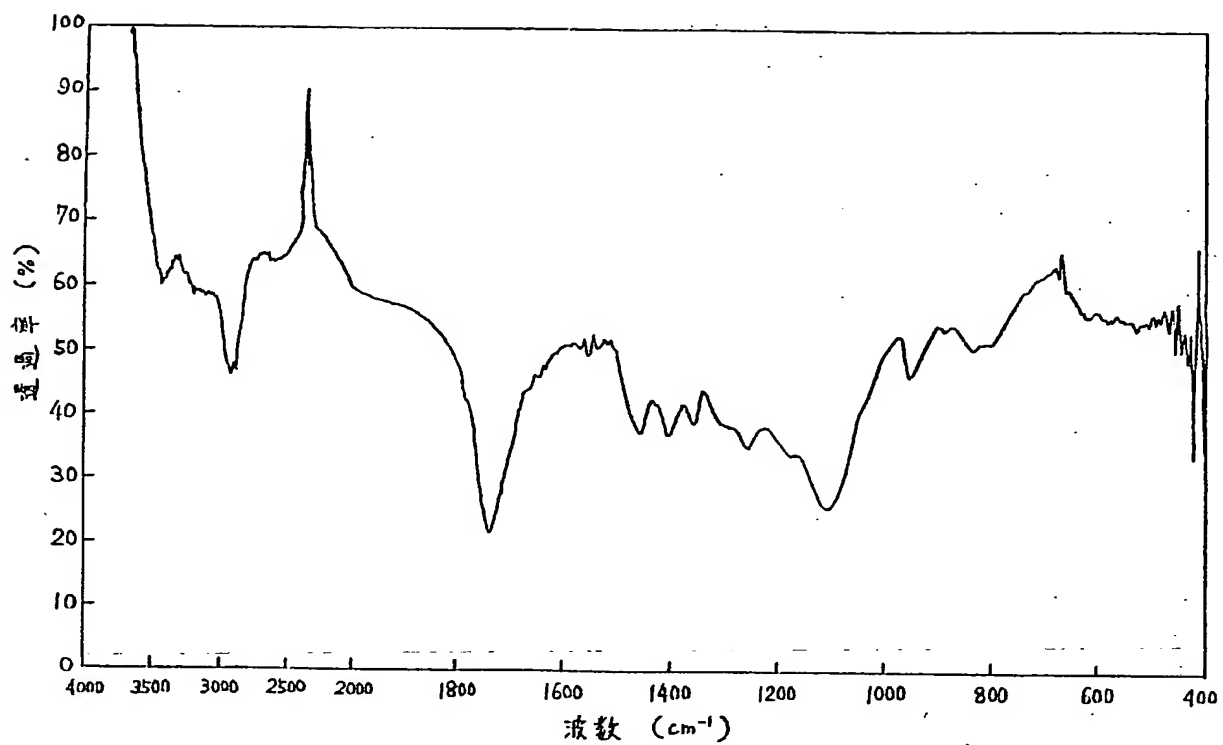
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は実施例 1 で得た水溶性共重合体 (1) の赤外線吸収スペクトル図、第 2 図は実施例 1 で得た水溶性共重合体 (1) の H^1 -NMR スペクトル図、第 3 図は実施例 2 で得た水溶性共重合体 (2) の赤外線吸収スペクトル図、第 4 図は実施例 2 で得た水溶性共重合体 (2) の H^1 -NMR スペクトル図である。

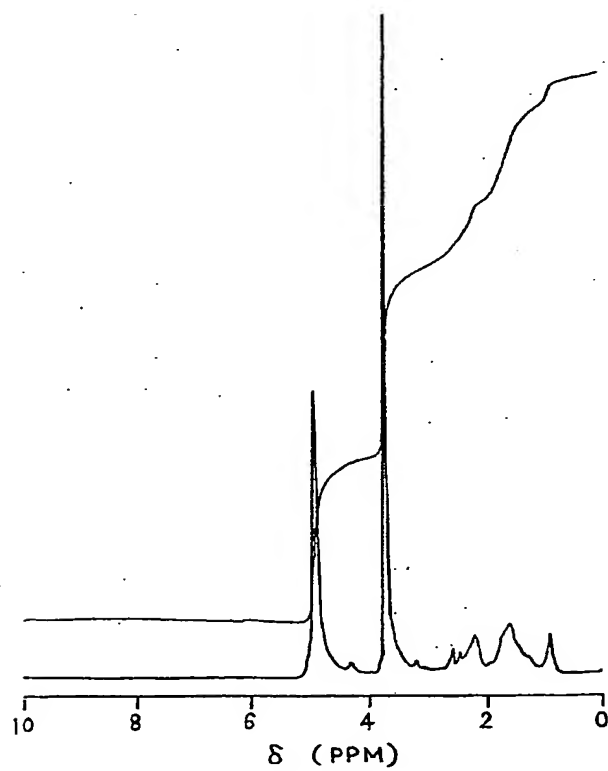
特許出願人 日本触媒化学工業株式会社
代理人 山口 剛 男 

- 34 -

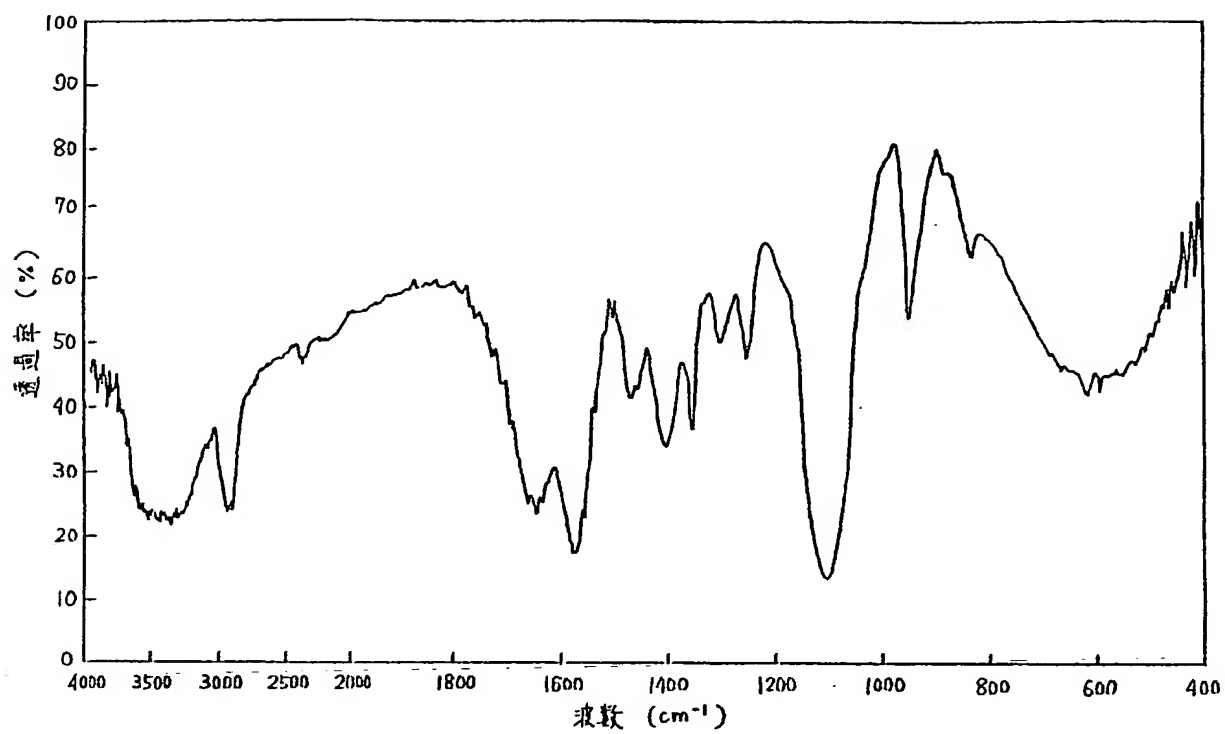
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

